

ლელა მეტრეველი

როგორ შევაფასოთ არაორგანული მჟავების ძალა

რატომ იყენებენ კერძების შესამჟავებლად ძმარმჟავას და არა მარილმჟავას? რატომ აზიანებს კანს აკუმულატორებში გამოყენებული გოგირდმჟავა და რატომ შეიძლება ტუტით დამწვრობისას დამწვარ ადგილზე ბორის მჟავას 2%-იანი ხსნარის გადავლება? ნებისმიერმა ქიმიკოსმა იცის, რომ ამ განსხვავებათა ძირითადი მიზეზი ზემოხსენებული მჟავების განსხვავებული სიძლიერეა: მარილმჟავა და გოგირდმჟავა ძლიერი მჟავებია და გახსნისას სრულად დისოცირდება იონებად, ხოლო ძმარმჟავა და ბორის მჟავა - სუსტი. შესაბამისად, მეორე შემთხვევაში ხსნარში წყალბადის კატიონების რაოდენობა იმდენად მცირეა, რომ ორგანიზმისთვის სრულიად უვნებელია.

ასევე ნებისმიერმა ქიმიკოსმა იცის, რომ მჟავების დაყოფა ძალის მიხედვით მათი კლასიფიკაციის ერთ-ერთი ხერხია. ამას, ბუნებრივია, მოსდევს კითხვა: როგორ შევაფასოთ, რომელი მჟავა უფრო ძლიერია? დასაწყისშივე უნდა აღვნიშნოთ, რომ სხვადასხვა თეორიის შუქზე განხილული თვით მჟავას ცნებაც კი ერთმანეთისგან განსხვავდება, ამიტომ წინამდებარე წერილში დასმული პრობლემა აუცილებლად მოითხოვს დაზუსტებას, რომელი თეორიის ფარგლებში ვილაპარაკებთ მჟავას ძალაზე. მოდი, დავრჩეთ არენიუსის თეორიის ფარგლებში და განვიხილოთ მხოლოდ არაორგანული მჟავების წყალხსნარები.

არენიუსის თეორიის თანახმად, მჟავა ეწოდება ნივთიერებას, რომლის დისოციაციის შედეგად კატიონების სახით მხოლოდ წყალბადის იონები (H^+) მიიღება. მჟავა მით უფრო ძლიერია, რაც მეტ წყალბადის კატიონს იძლევა იგი ყველა სხვა თანაბარ პირობებში. პირობებში კი იგულისხმება ტემპერატურა, ხსნარის განზავება, თანამოსახელე იონის არსებობა-არარსებობა, ანუ ის ფაქტორები, რომლებიც გავლენას ახდენს დისოციაციის ხარისხზე.

ძლიერი მჟავები გახსნისას მთლიანად დისოცირდება იონებად, ანუ თუ მჟავას დისოციაციას ზოგადი სახით წარმოვიდგენთ ტოლობით: $HA \rightarrow H^+ + A^-$, მაშინ ხსნარში $[H^+] = [A^-]$ და გახსნილი მჟავას მოლური კონცენტრაციის ტოლია. მაგალითად, მარილმჟავას 0,1 მოლი/ლ კონცენტრაციის ხსნარში $[H^+] = [Cl^-] = 0,1$ მოლი/ლ.

შედარებით სუსტი მჟავების დისოციაცია შექცევადი პროცესია. მათი დისოციაციის უნარს ახასიათებენ შექცევადი რეაქციის $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ წონასწორობის მუდმივათი, ანუ მჟავას დისოციაციის მუდმივათი, რომელსაც აღნიშნავენ ასე: $K_{დის.}$ ან K_a . ცხადია,

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

დისოციაციის მუდმივა მჟავას ძალის ყველაზე ზუსტი მახასიათებელია. ეს სიდიდე დამოკიდებულია ტემპერატურაზე, მაგრამ არ არის დამოკიდებული მჟავას მოლურ კონცენტრაციაზე. რაც უფრო დიდია K_a , მით უფრო ძლიერია მჟავა. ორ- და მეტფუძიანი მჟავების დისოციაციის თითოეულ საფეხურს საკუთარი დისოციაციის მუდმივა შეესაბამება.

მჟავას დისოციაციის მუდმივასთან უშუალო კავშირშია სიდიდე $pK_a = -\lg K_a$. რაც უფრო მცირეა pK , მით უფრო ძლიერია მჟავა. ძლიერი მჟავების pK_a შეიძლება უარყოფითი სიდიდეს იყოს. ზოგიერთი მჟავას დისოციაციის მუდმივა და ამ მუდმივას უარყოფითი ლოგარითმი 25°C -ზე მოცემულია ცხრილში:

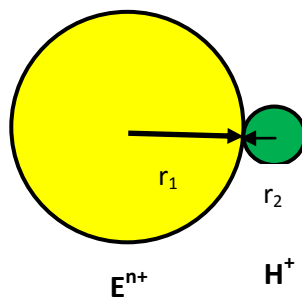
მჟავა	K_a	pK_a	მჟავა	K_a	pK_a
H_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,8	H_2CO_3	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,4
HSO_3^-	$6,4 \cdot 10^{-8}$	7,2	HCO_3^-	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,3
H_3PO_4	$7,9 \cdot 10^{-3}$	2,1	HNO_2	$4,7 \cdot 10^{-4}$	3,3
H_2PO_4^-	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,2	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,2
HPO_4^{2-}	$4,4 \cdot 10^{-13}$	12,4	HClO	$3,0 \cdot 10^{-8}$	7,5

განსაზღვრული მიახლოებით შეიძლება ითქვას, რომ სუსტი მჟავების $K_a < 10^{-3}$, ანუ $pK_a > 3$.

მჟავას ძალის საზომად გვევლინება აგრეთვე მისი დისოციაციის ხარისხი (α). ის წარმოადგენს იონებად დაშლილი მოლეკულების რიცხვის შეფარდებას გახსნილი მოლეკულების საერთო რიცხვთან და იცვლება 0-1 ფარგლებში. დისოციაციის ხარისხს უფრო ხშირად პროცენტებით გამოსახავენ. ცხადია, მაშინ მისი მნიშვნელობა შეიძლება მერყეობდეს 0-დან 100%-მდე. პირობითად მიღებულია: თუ $\alpha > 30\%$, მჟავა ძლიერია, თუ $\alpha = 3-30\%$, მჟავა საშუალო სიძლიერისაა, ხოლო თუ $\alpha < 3\%$, მჟავა სუსტია. დისოციაციის ხარისხი იზრდება ტემპერატურის გაზრდისას და ხსნარის განზავებისას, მცირდება ხსნარში თანამოსახელე იონის არსებობისას.

მაგრამ ზოგჯერ საჭიროა, მხოლოდ ქიმიური ფორმულისა და პერიოდულ სისტემაში მჟავას წარმომქმნელი ელემენტის მდებარეობის საფუძველზე შევადაროთ ერთმანეთს სხვადასხვა მჟავას ძალა. ეს განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ქიმიის სასკოლო კურსის შესწავლისას.

ცხადია, რაც უფრო ნაკლებია მიზიდვის ძალა წყალბადის კატიონსა და მჟავას ანიონს შორის, მით უფრო ძლიერია მჟავა, მიზიდვის ძალის შესაფასებლად კი გამოიყენება ე.წ. კოსელის სქემა. **კოსელი** პრობლემას ჭრის კულონის კანონის საფუძველზე, რომლის თანახმადაც, ორ მუხტს შორის მიზიდვის ძალა ამ მუხტების სიდიდესა და მათ შორის არსებულ მანძილზეა დამოკიდებული (დიელექტრიკულ შეღწევადობაზე არ ვმსჯელობთ, რადგან მჟავების ძალას ვადარებთ ერთნაირ გარემოში - წყალხსნარებში): $F = \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}$. უქანგბადო მჟავების შემთხვევაში კოსელის სქემა შემდეგნაირად გამოიყურება ($r = r_1 + r_2$):

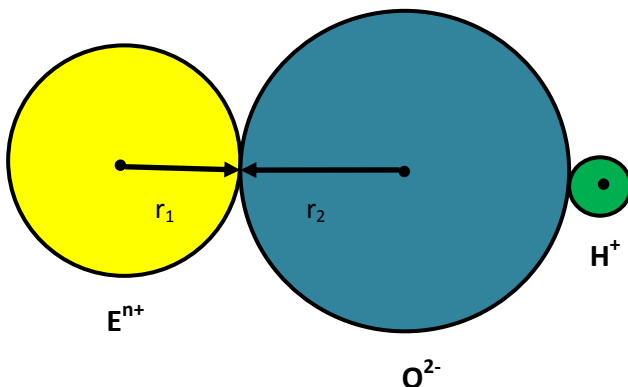


კოსელის სქემიდან გამომდინარე, რაც უფრო მეტია ანიონის რადიუსი (r_1) და ნაკლებია მუხტი ($n+$), მით უფრო ძლიერია მჟავა. ეს მტკიცება ტოლფასია მტკიცებისა: უჟანგბადო მჟავების ძალა იზრდება ჯგუფში ზემოდან ქვემოთ და პერიოდში მარცხნიდან მარჯვნივ გადანაცვლებისას. მაგალითად, HCl-სა და HI-ს შორის უფრო ძლიერი იქნება HI; HCl-სა და H₂S-ს შორის უფრო ძლიერი იქნება HCl.

შედარებით რთულადაა საქმე ჟანგბადიანი მჟავების შემთხვევაში. ეს უკანასკნელები ჰიდროქსიდებია. ჰიდროქსიდები კი დისოციაციას განიცდის პროტონის (H^+) ან ჰიდროქსიდის (OH^-) ჯგუფის მოწყვეტით. პირველ შემთხვევაში ჰიდროქსიდი მჟავაა, მეორეში კი - ფუძე. უფრო კონკრეტულად, თუ ჰიდროქსიდს წარმოვიდგენთ E-O-H სახით, ის გამოავლენს მჟავა თვისებებს, თუ H-O ბმა O-E ბმაზე სუსტია. თუ H-O ბმა O-E ბმაზე მტკიცეა, მაშინ გაწყდება ეს უკანასკნელი ბმა, ხსნარში გადავა OH^- იონები და ჰიდროქსიდი გამოავლენს ფუძე ბუნებას.

ცხადია, ზემოხსენებული ორი ბმის სიმტკიცე დამოკიდებულია ჰიდროქსიდის წარმომქმნელი ელემენტის რადიუსსა და მუხტზე. ისმება კითხვა: როგორ ვიმსჯელოთ ამ ბმების ფარდობით სიმტკიცეზე? ამის შესაფასებლად ორი თეორია არსებობს: ზემოხსენებული კოსელისა და რეზონანსული.

ჰიდროქსიდებისთვის კოსელი გვთავაზობს სქემას, რომელზე დაყრდნობითაც შეიძლება მიახლოებით შევაფასოთ სხვადასხვა ჰიდროქსიდის მჟავური თუ ფუძე ბუნება:



კულონის კანონიდან გამომდინარე, E-O ბმა მით უფრო მტკიცეა, რაც უფრო მეტია E-ს მუხტი ($n+$) და ნაკლებია მისი რადიუსი (r_1). თავის მხრივ, ამავე მიმართულებით სუსტდება O-H ბმა, რადგან მჟავას წარმომქმნელი ელემენტის მიერ ჟანგბადის ატომის ელექტრონული სიმკვრივის მიზიდვა განაპირობებს პროტონის მგრადობის ზრდას, ანუ მისი მოწყვეტის გაიოლებას. ამგვარად, ჰიდროქსიდი ამჟღავნებს მით უფრო ძლიერ მჟავურ ბუნებას, რაც უფრო მეტია მჟავას წარმომქმნელი ელემენტის მუხტი და ნაკლებია მისი რადიუსი.

კოსელის სქემის საფუძველზე განვიხილოთ რამდენიმე შემთხვევა:

ა) რომელი უფრო ძლიერია ერთი და იმავე ელემენტის მიერ წარმოქმნილ ჟანგბადიან მჟავებს შორის?

$HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$, რადგან მოცემულ მწკრივში მარცხნიდან მარჯვნივ იზრდება ცენტრალური ატომის მუხტი და მცირდება რადიუსი.

ბ) რომელი უფრო ძლიერია ერთი პერიოდის ელემენტების მიერ წარმოქმნილ ჟანგბადიან მჟავებს შორის?

$H_4SiO_4 < H_3PO_4 < H_2SO_4 < HClO_4$, რადგან მოცემულ მწკრივში მარცხნიდან მარჯვნივ იზრდება ცენტრალური ატომის მუხტი და მცირდება რადიუსი.

გ) როგორ იცვლება მჟავების ძალა ჯგუფში ზემოდან ქვემოთ გადანაცვლებისას?

$HNO_3 > H_3PO_4 > H_3AsO_4$, რადგან, უცვლელი მუხტის პირობებში, ამ მიმართულებით იზრდება ცენტრალური ატომის რადიუსი.

ამგვარად, ერთი ტიპის ჟანგბადშემცველი მჟავების ძალა იცვლება უჟანგბადო მჟავებისთვის დადგენილი წესის საწინააღმდეგოდ. მაგალითად, HIO_4 უფრო სუსტი მჟავაა, ვიდრე $HClO_4$.

კოსელის სქემის მიხედვით შეიძლება ფუძის სიძლიერის შეფასებაც: ფუძე მით უფრო ძლიერია, რაც უფრო მეტია E ელემენტის იონის რადიუსი და ნაკლებია მისი მუხტი. შევადაროთ, მაგალითად, KOH და $Ca(OH)_2$. K^+ იონს აქვს ნაკლები მუხტი და მეტი რადიუსი, ამიტომ უფრო სუსტად მიიზიდავს ჟანგბადს, ვიდრე Ca^{2+} . შესაბამისად, KOH უფრო ძლიერი ფუძე იქნება, ვიდრე $Ca(OH)_2$.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, მეორე თეორია, რომლის მიხედვითაც მსჯელობენ მჟავების ძალაზე, რეზონანსული ანუ დელოკალიზებული ელექტრონული მუხტის თეორიაა. ეს თეორია ემყარება მოსაზრებას: მჟავა მით უფრო ძლიერია, რაც უფრო მდგრადია შესაბამისი ანიონი. ანიონის (და ნებისმიერი მუხტის!) მდგრადობა კი მუხტის დელოკალიზაციის შესაძლებლობის შემთხვევაში იზრდება. აქედან გამომდინარე, ანიონების მდგრადობა იზრდება, მაგალითად, რიგში: $ClO^- < ClO_2^- < ClO_3^- < ClO_4^-$, რადგან ამ მიმართულებით იზრდება უარყოფითი მუხტის დელოკალიზაციის შესაძლებლობა. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, რაც უფრო მეტი რეზონანსული სტრუქტურის დაწერაა შესაძლებელი ანიონისთვის, მით უფრო ძლიერია შესაბამისი მჟავა. ზემოთ ჩამოთვლილ ანიონთაგან პირველს რეზონანსული სტრუქტურა არ გააჩნია; ClO_2^- ანიონს აქვს ორი რეზონანსული სტრუქტურა ($O=Cl-O^- \leftrightarrow ^-O-Cl=O$), ClO_3^- ანიონს - სამი, ხოლო ClO_4^- ანიონს - შესაბამისად, ეს უკანასკნელი ყველაზე ძლიერი მჟავაა.

რეზონანსული თეორიიდან გამომდინარეობს ჟანგბადიანი მჟავების სიძლიერის შეფასების შემდეგი წესი: მჟავას ფორმულა ჩავწეროთ $E(OH)_nO_m$ სახით. თუ $m=0$, მჟავა სუსტია, თუ $m=1$ - საშუალო სიძლიერისა, თუ $m=2$ - ძლიერი, თუ $m=3$ - ძალიან ძლიერი. მაგალითად, $HClO$ სუსტი მჟავაა, H_2SO_3 - საშუალო სიძლიერისა, H_2SO_4 - ძლიერი, $HClO_4$ - ძალიან ძლიერი. გამონაკლისია H_2CO_3 , რომლისთვისაც $m=1$, მაგრამ მოცემული მჟავა სუსტია, რის მიზეზადაც მისი არამდგრადობა გვევლინება.

ორივე ამ თეორიიდან გამომდინარე, ერთი ელემენტის მიერ წარმოქმნილი სხვადასხვა მჟავას შედარებისას უნდა გავითვალისწინოთ შემდეგი: მჟავა მით უფრო ძლიერია, რაც უფრო მეტია მჟავას წარმომქმნელი ელემენტის ჟანგვის რიცხვი. ამის მაგალითად ისევ ქლორის ჟანგბადიანი მჟავები ($HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$) გამოდგება. ისინი სიძლიერის ზრდის მიხედვით შემდეგნაირად დალაგდება: $HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$.

ორივე ზემოთ განხილული თეორიიდან გამომდინარე, ჰიდროქსიდის მჟავა თუ ფუძე თვისებების მიახლოებითი შეფასება შეიძლება მისი წარმომქმნელი ელემენტის

ელექტროუარყოფითობის საფუძველზე. ამისთვის ჰიდროქსიდი წარმოვადგინოთ E–O–H სახით. თუ E ტიპური მეტალია, მაშინ E–O ბმის წარმომქმნელი ელექტრონული წყვილი მთლიანად გადასულია ჟანგბადზე და გვაქვს OH⁻-ის შემცველი იონური ნაერთი. ის, რა თქმა უნდა, ფუძეა. თუ E ელემენტს აქვს საშუალო, მიახლოებით 2-ის ტოლი ელექტროუარყოფითობა (ასეთებია B, C, P, As, I) მაშინ E–O ბმა უპირატესად კოვალენტურ ბუნებას ამჟღავნებს და OH⁻ იონის მოწყვეტა გაძნელებულია. შესაბამისი ჰიდროქსიდები მით უფრო ძლიერ მჟავურ ბუნებას ავლენს, რაც უფრო მეტად მიიზიდავს E ელემენტი E–O ბმის წარმომქმნელ ელექტრონულ წყვილს (ამ ძალის ზრდა იწვევს O–H ბმის პოლარობის ზრდას და პროტონის მოწყვეტას აადვილებს). ამრიგად, ერთი და იმავე სტრუქტურის მქონე ჰიდროქსიდებს შორის მჟავური თვისებები მით უფრო მეტად მჟღავნდება, რაც უფრო მეტია E ელემენტის ელექტროუარყოფითობა. მაგალითად, HClO უფრო ძლიერია, ვიდრე HBrO. სხვადასხვა სტრუქტურის მქონე ჰიდროქსიდების შემთხვევაში კი ყურადღება ისევ წყალბადთან დაუკავშირებელი ჟანგბადის ატომების რიცხვს უნდა მივაქციოთ: მათი რაოდენობის გაზრდით O–H ბმის პოლარობა იზრდება.

ამრიგად, არსებობს არაორგანული მჟავების ძალის შეფასების რამდენიმე ზუსტი და მიახლოებითი მეთოდი, მათი გამოყენება კი გადასაწყვეტი ამოცანის შინაარსზეა დამოკიდებული.